

申請日期	91.20
案號	88100842
類別	C23F 1/8

修正  
90.3.-6  
補充  
A4  
C4

中文說明書修正頁(90年3月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 460622 新 型		
一、發明名稱	中 文	用於預處理銅表面之溶液與方法
	英 文	SOLUTION AND PROCESS TO PRETREAT COPPER SURFACES
二、發明人	姓 名	1.伍督 葛利塞 2.漢里齊 梅爾
	國 籍	均德國
	住、居所	1.德國柏林市卡諾街1A號 2.德國柏林市訛斯麥街8B號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商德國艾托特克公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林市伊拉斯摩街20號
	代 表 人 姓 名	約翰 P. 里德



## 五、發明說明(1)

敘述

本發明係關於用於預處理銅表面之溶液與方法，以便隨後在預處理銅表面及塑膠基板間形成緊密之鍵結。該溶液較佳地提供預處理印刷電路板覆銅內層，隨後讓印刷電路板內層及人造樹脂製之板內層間形成緊密鍵結，及預處理覆銅印刷電路板以製造覆蓋銅及塑膠光阻間緊密之鍵結。

在製造印刷電路板中，進行種種銅表面必須緊密鍵結至有機基板上之步驟。在一些情況中，必須確保形成鍵結之要求附著力能經歷一段長時間。在其他情況中，緊密之鍵結只須存在短時間，例如當有機基板只在印刷電路板製造時留在銅表面時。例如，乾膜光阻(構造印刷電路板導線用)對銅表面之緊密鍵結只須在製造印刷電路板時存在。在形成導線結構後，可移去光阻。

增加附著力最容易之方法為在形成鍵結前侵蝕並因此粗化銅表面。使用之微蝕液如過氧化氫之硫酸溶液或過硫酸鈉。

另一程序描述於美國專利第3,645,772號。使用之銅表面前處理液如含5-胺基四唑者。

當層合多層印刷電路板時長期安定是必須的。在此情況下需要對銅表面作其他處理。

當製造多層板時，數個內層以絕緣樹脂層(所謂聚酯膠片，以玻璃纖維強化之環氧樹脂膜)。積層板之內鍵結必須在整個印刷電路板壽命維持。在內層板上之銅層(以稱為導線結構較佳)必須作表面處理。已發展出種種程序解決此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

問題。

在層合前使用於預處理材料之正常程序為在銅表面上形成氧化層。在此以棕或黑氧化物方法為名之製程中，使用非常活潑之反應條件以形成氧化物。此程序之缺點為用於增強對樹脂層附著力之氧化層對酸特別是對氫氟酸處理液沒有很好之抵抗力。因此其在隨後鍍板上導通孔之製程中受攻擊。在攻擊點之附著鍵結被除去且發生脫層(粉紅圈：在印刷電路板中鄰近孔之黑氧化層上外部可視之攻擊，其為褪色之原始黑氧化層。內層之粉紅色覆銅可認定為環狀缺陷，楔形孔：一種在印刷電路板中之缺陷，可在經處理孔之顯微圖中認出)，其在銅內層及鄰近之印刷電路板間由在黑氧化層上酸處理液攻擊之裂縫之形式。

上面舉出之問題以減少層合前氧化層表面解決。減少黑氧化物對鍍導通孔用之化學藥品比正常之黑氧化物較安定。然而，額外之減少步驟花費很多，此外，用於減少表面之化學藥品對空氣並沒有很好之抵抗力，故限制了處理浴之使用壽命及補充藥品之儲存壽命。日本專利第08097559號企圖除去此一問題，其以含有胺基噻唑及/或胺基苯駢噻唑化合物之水溶液處理，提供具保護層之減少銅氧化層。然而，並未完全除去昂貴之減少表面化學藥品，對氧化之低抵抗力及銅氧化層對酸敏感之問題。

另一項促進附著力之選擇為以唑化合物之水溶液或乙醇溶液處理銅表面。這樣之程序如發表於WO 96/19097A1。以含有0.1-20重量百分比過氧化氫-無機酸(如硫酸)、有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(3)

腐蝕抑制劑(如苯駢三唑)，及潤濕劑之溶液處理銅表面。過氧化氫侵蝕銅表面以產生微小粗糙之表面。

美國專利第4,917,758號揭示作為侵蝕覆蓋印刷電路板材料之銅之侵蝕液。過氧化氫，硫酸及含氮化合物(以胺基苯酸、胺基四唑或苯基尿素較佳)亦在這些溶液中。

因此本發明以避免此技藝情況之缺點及找出可產生銅表面與塑膠表面間緊密鍵結之前處理液及製程之問題為基礎。此製程應簡單、容易使用且不昂貴。以溶液處理產生之材料鍵結在隨後印刷電路板製造製程中，如鍍板材上之導通孔時沒有問題(無粉紅圈及楔形孔)亦很重要。因此使用之前處理液應適合製造印刷電路板。

此問題以列於申請專利範圍第1項之溶液及列於申請專利範圍第18項之處理方法解決。

根據本發明之溶液為預處理銅表面以讓其與塑膠基板形成緊密鍵結，而溶液含有：

- a. 過氧化氫，
- b. 至少一種酸，及
- c. 至少一種含氮，五員雜環化合物，但其在雜環中不含硫、硒或碲原子，
- d. 至少一種選自下列各物之促進附著化合物：亞磺酸、硒酸、碲酸，在雜環中含有至少一個硫、硒及/或碲原子之雜環化合物、以及磺酸、硒酸及碲酸鹽，此處磺酸、硒酸及碲酸鹽為通式A之化合物：

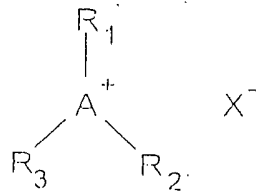
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

詠

## 五、發明說明 ( 4 )



A

此處 A = S、Se 或 Te，

$R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  = 烷基、取代烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、環烷基、取代環烷基，此處  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  可為相同或不同，且

$X^-$  = 無機或有機酸或氫氧化物，

其條件為選為組份 b 之酸與選為組份 d 之亞磺酸、硒酸或碲酸不同。

選擇之促進附著化合物係足以溶解於酸性溶液，最好為硫酸溶液中。

根據本發明之方法以將銅表面與溶液接觸來進行。

本發明作為基礎之問題使用特別是根據申請專利範圍第 19 及 20 項之溶液解決。列舉之溶液以用於預處理印刷電路板覆銅內層讓印刷電路板內層與塑膠樹脂層間形成緊密之鍵結，及預處理覆銅之印刷電路板使覆蓋之銅與塑膠光阻間可形成緊密之鍵結較佳。

本發明之較佳具體實施例列於次申請專利範圍中。

較佳之亞磺酸為化學式 B 之促進黏著化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

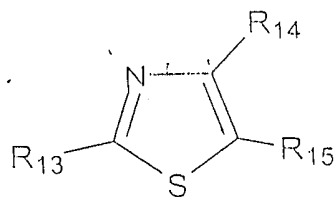


## 五、發明說明( 6 )

可為同素或雜環縮合於噻吩環上之一部份。

特佳之噻吩為胺噻吩羧酸、其酯及鹽胺。例如，3-胺噻吩-2-羧酸甲基酯可便利之使用

適當之噻唑為化學式D之化合物：



D

其  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羧基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基、 $R_{16}$ -CONH- 其  $R_{16}$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，此處  $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  可為相同或不同且可為同素或雜環縮合於噻唑環之一部份。

特別適合之噻唑為胺噻唑及取代胺噻唑。其他較佳之噻唑促進附著化合物選自胺基噻二唑及取代胺基噻二唑。

此外，用作促進附著化合物之較佳磺酸鹽為三甲基磺酸、三苯基磺酸、甲硫胺酸烷磺酸及甲硫胺苯基磺酸鹽。

在雜環中不含任何硫、硒或碲原子之含氮五環雜環化合物可為單環及多環縮合環系統。例如，此化合物可含有 anellated 苯、萘及嘧啶環。當選擇這些化合物時，確定其充分溶於酸性溶液中。溶液含有三唑、四唑、咪唑、吡唑及嘌呤或其衍生物較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

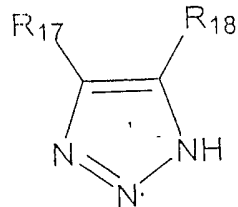
裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

特別地，此溶液含有化學式E1之三唑：

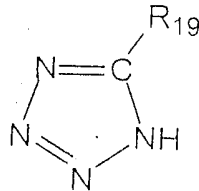


E1

其 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ =氫、烷基、取代烷基、胺基、苯基、取代苯基、羧烷基，此處 $R_{17}$ 及 $R_{18}$ 可為相同或不同且可為縮合於三唑環上同素或雜環環之一部份。

苯三唑、甲基苯三唑、乙基苯三唑及二甲基苯三唑特佳。

此外，溶液可含有化學式E2之四唑：



E2

其 $R_{19}$ =氫、烷基、取代烷基、鹵烷基、胺基、苯基、取代苯基、苄基、羧基、羧烷基、氧烷羰基、胺羰基、 $R_{20}$ -CONH其 $R_{20}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基。

較佳之四唑化合物可為5-胺基四唑及5-苯基四唑。較佳之咪唑化合物可為苯駢咪唑。5-胺基四唑、5-苯基四唑、苯甲三唑、甲基苯甲三唑及乙基苯甲三唑為較佳之化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 8 )

物，其提供在前處理液中有利之溶解度及便利性。

較佳之組合為苯駢三唑、甲基苯駢三唑、乙基苯駢三唑、5-胺基四唑及5-苯基四唑作為含氮、雜環化合物與胺基噻吩羧酸，其酯及醯胺、胺基噻唑及取代胺基噻唑作為雜環化合物。

根據本發明之製程為一種極容易之方法以預處理銅表面讓其與塑膠形成緊密鍵結。基本上有一步驟為必須的，即根據本發明之溶液處理銅表面讓其鍵結至有機基板。附著力甚至在長時間後不減少。若促進附著化合物不在溶液中，這類鍵結之強度無法維持。此外，以不含本發明之促進附著化合物之溶液處理後之鍵結長期安定性比使用含促進附著化合物之溶液為低。

此外，在處理液中使用這些添加化合物避免相關鍍印刷電路板上導通孔產生之問題(即粉紅圈及楔形孔之形成)。使用根據本發明之溶液製造之促進附著層具有極佳之抗酸力，然而黑氧化物及減少黑氧化層對氫氯酸溶液相當敏感。已顯示在某些情況中當銅表面在用根據本發明之溶液處理後與產生鍵結前以稀酸處理時，可改良銅對有機基板之附著力。此稀酸以使用氫氯酸較佳。

根據本發明之溶液之有利效應令人驚訝，因為當只在處理液中使用促進附著化合物時不產生要求之長期附著力。當使用二種溶液組份時，銅表面改變顏色且產生要求之結果。

首先應清潔銅表面以確保前處理為有效。可使用任何傳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明( 9 )

統清潔溶液。正常下，使用潤濕劑及有時使用含錯合劑(如三乙醇胺)之水溶液。

在清洗清潔過之銅表面後，其可與含溶於水中之一種五員雜環化合物(組份C)之所謂預浸液接觸，其濃度以0.1-10克/升，特別是0.5-2克/升較佳。此處理幫助促進附著層在隨後處理步驟中形成。特別地，避免在促進附著層之形成中任何延遲。促進附著層在銅表面接觸本發明溶液時直接開始形成。

之後該表面事先不經清洗以根據本發明溶液處理。當促進附著層形成時，銅表面由粉紅改變顏色成棕色調，視含氮五員雜環及促進附著化合物之組合而定。

經相關酸之過氧化氫微蝕產生微小粗糙之銅表面。因為這增加表面積，隨後在銅表面與塑膠基板間形成之附著力亦增加。在處理時表面顏色之改變起因於薄氧化銅層。亦可察覺到附著力藉形成在銅表面上之銅有機化合物之形成改良，此有機化合物大概由銅或氧化銅、含氮化合物及促進附著化合物組成。在根據本發明之溶液中之酸以無機酸、特別是硫酸較佳。當然可使用其他之酸。

為安定過氧化氫免於分解，此溶液可含有其他化合物(例如酚磺酸)及水作溶劑，除了其他像醇之有機溶劑之外，例如增加含有組份之溶解度，特別是含氮五員雜環化合物及促進附著化合物。

此外，溶液中可含其他無機或有機化合物，如硫酸銅或潤濕劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

此處理以在 20-60°C 下執行較佳。處理時間以 10-600 秒較佳。溫度愈高，溶液作用時間愈快。因此處理時間甚至可能更短。由實務之觀點，較佳之平均溫度為 35-45°C 以便較佳地控制反應。平均處理時間為 20-90 秒。此外，由於某些溶液組份間在高溫下可能不相容，可能必須設定最高溫度，例如潤濕劑在高溫下很難溶解。

溶液中較佳之濃度範圍為：

硫酸，濃 10-205 克/升

過氧化氫，30 重量百分比 1-100 克/升

五員含氮雜環化合物 0.5-50 克/升

促進附著化合物：

磺酸、硒酸及/或碲酸 0.05-10 克/升

促進附著雜環化合物 0.05-20 克/升

磺酸、硒酸及/或碲酸鹽 0.01-10 克/升

列舉處理浴組份之最佳濃度視含氮雜環化合物及促進附著化合物之形式而定。

在使用根據本發明之溶液處理後，以最好為溫去離子水清洗銅表面。之後乾燥，例如使用熱空氣。

清洗後之銅表面亦可視需要以稀酸處理，其濃度以 10 重量百分比之氫氟酸或 10 重量百分比硫酸。5-300 秒之處理時間為有效的。在經酸處理後，再次清洗銅表面，使用去離子水較佳。

為增加本發明溶液之使用壽命，在操作此程序前預處理正確之待用溶液為一好主意。例如，過氧化氫可與含氮雜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(11)

環化合物及促進附著化合物之硫酸溶液混合，或預處理可在使用前直接補充之溶液以達到各別組份之要求濃度。

具銅表面之工件可在傳統浸漬系統中處理。在處理印刷電路板中，使用所謂連續系統特佳。導引印刷電路板沿著水平輸送路徑通過此系統。將其引導通過處理路徑頭尾端壓縮滾軸間之液床而與處理液接觸，及/或將其用如噴霧或波動管嘴之適當管嘴之處理浴接觸。此印刷電路板可維持在水平或垂直位置或任何角度。

下列實例作為進一步闡明本發明之用：

## 實例1：

混合下列組份製造水溶液：

硫酸，96重量百分比	50毫升
過氧化氫，30重量百分比於水中	60毫升
苯駢三唑	10克
甲脒亞磺酸	0.5克

加去離子水至1升

加熱溶液至40°C，浸漬銅膜(印刷電路板級，約25微米厚)於此溶液中60秒。經處理後，以溫去離子水清洗後乾燥。銅膜呈略帶棕色之色調。

之後銅膜在175°C壓力為 $2.5 \times 10^6$ 帕(25巴)下與聚脂膠片(具玻璃纖維網強化之環氧樹脂膜(FR4樹脂)，形成2125MT，0.1微米厚，為德國戴爾克拉(Dielektra)之產品)膜一同壓合層合至聚脂膠片上。

測量聚脂膠片膜上銅膜之剝離強度。測得之剝離強度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 12 )

9.9-10.6牛頓/釐米。

實例2-10：

以具下列組份之溶液重複實例1：

硫酸，96重量百分比 50毫升

過氧化氫，30重量百分比於水中 60毫升

及列於表1中之組份(無S、Se及Te之雜環化合物及促進附著化合物)。加去離子水於製造之混合物中至1升。

在實例2中處理之銅膜為微紅之色調。在實例3-10中處理之銅膜為棕色之色調。

各例中剝離強度如實例1中測量。測得剝離強度之值例於表1。

實例11：

如在實例4中一般處理銅膜；然而在層合之前，在室溫下以10重量百分比氫氯酸處理銅膜20秒，之後以去離子水清洗。

得到與實例1相似之剝離強度(11.1-11.6牛頓/釐米)。

比較實例：

重複實例1但以不含任何促進附著化合物之溶液處理。

得到只有3.6-4.0牛頓/釐米之剝離強度。

所有揭示之特徵及揭示特徵之組合未明確描述於先前技藝者為本發明主題之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 13 )

表 1

實例	無S、Se及Te之雜環化合物	雜環化合物之使用量	促進附著化合物	促進附著化合物之使用量	剝離強度
2	5-胺基四唑水合物	6.7克	甲脒亞磺酸	1克	11.6-11.8牛頓/釐米
3	苯駢三唑	10克	3-胺基噻吩-2-羧酸甲基酯	3.3克	8.0-8.4牛頓/釐米
4	苯駢三唑	10克	2-胺基噻唑	8.0克	8.6-8.9牛頓/釐米
5	苯駢三唑	10克	2-胺基-1,2,4-噻二唑	3.3克	8.5-9.1牛頓/釐米
6	苯駢三唑	10克	苯亞磺酸鈉	3.3克	9.1牛頓/釐米
7	苯駢三唑	10克	2-胺基-4-酮噻咯啉	3.3克	8.7-9.1牛頓/釐米
8	苯駢三唑	10克	甲硫醯胺甲基磺酸氣	0.1克	9.5牛頓/釐米
9	苯駢三唑	10克	三苯基磺酸氣，技術	0.1克	9.5牛頓/釐米
10	苯駢三唑	10克	苯硒酸	0.7克	8.7-9.1牛頓/釐米

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於預處理銅表面之溶液與方法)

本發明係關於預處理銅表面之溶液與方法，以便隨後與有機基板形成緊密之鍵結。該溶液特別是用於緊密層合多層印刷電路板及緊密黏著至印刷電路板銅表面之光阻劑。該溶液含有：

- a. 過氧化氫，
- b. 至少一種酸，及
- c. 至少一種含氮，在雜環中不含硫、硒或碲原子之五員雜環化合物，及
- d. 至少一種促進附著化合物，其選自亞磺酸、硒酸、碲酸，在雜環中含有至少一個硫、硒及碲原子之雜環化合物、以及通式A之磺酸、硒酸及碲酸鹽：

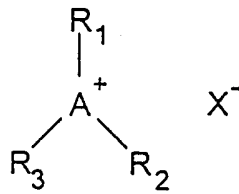
英文發明摘要(發明之名稱：SOLUTION AND PROCESS TO PRETREAT COPPER SURFACES)

The invention concerns solutions and procedures to pretreat copper surfaces so that a tight bond can be subsequently formed with organic substrates. The solution is especially used to tightly laminate multilayer printed circuit boards and tightly adhere resists to the copper surfaces of printed circuit boards. The solution contains:

- a. Hydrogen peroxide,
- b. At least one acid, and
- c. At least one nitrogen-containing, five-member heterocyclic compound that does not contain sulfur, selenium or tellurium atoms in the heterocycle, and
- d. At least one adhesion-promoting compound from the group consisting of sulfinic acids, selenic acids, telluric acids, heterocyclic compounds that contain at least one sulfur, selenium and/or tellurium atom in the heterocycle, as well as sulfonium, selenonium and telluronium salts of general formula A:

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

90. 3. - 8



A

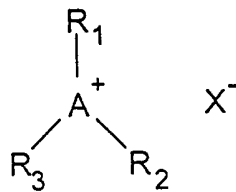
此處 A = S、Se 或 Te，

$R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  = 烷基、取代烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、環烷基、取代環烷基；此處  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  可為相同或不同，及

$X^-$  = 無機或有機酸或氫氧化物之陰離子。

條件為用於組份 b 之酸與用於組份 d 之亞磺酸-硒酸及碲酸不同。

英文發明摘要(發明之名稱: )



A

where A = S, Se or Te,

$R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  = alkyl, substituted alkyl, alkenyl, phenyl, substituted phenyl, benzyl, cycloalkyl, substituted cycloalkyl, where  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  can be the same or different, and

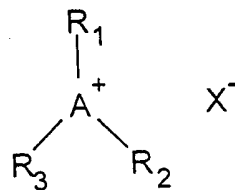
$X^-$  = anion of an inorganic or organic acid or hydroxide,

With the proviso that the acid used for component b is not identical to the sulfinic, selenic or telluric acids used for component d.

公告  
六、申請專利範圍

90.3.-6

1. 一種預處理銅表面之溶液，其使得隨後在銅表面及塑膠基板間形成緊密鍵結，此溶液含有：
- 過氧化氫，
  - 至少一種酸，及
  - 至少一種在雜環中不含硫、硒或碲原子之含氮五員雜環化合物，其特徵為溶液中額外含有：
  - 至少一種促進附著化合物，其選自亞磺酸、硒酸、碲酸，在雜環中至少含有一個硫、硒及/或碲原子之雜環化合物，以及磺酸、硒酸及碲酸鹽，此處磺酸、硒酸及碲酸鹽為通式A之化合物：



A

此處A=S、Se或Te，

$R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ =烷基、取代烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、環烷基、取代環烷基，此處 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 可為相同或不同，且

$X^-$ =無機或有機酸或氫氧化物之陰離子，

條件為用於組份b之酸與用於組份d之亞磺酸、硒酸或碲酸不同。

2. 根據申請專利範圍第1項之溶液，其含有選自芳香亞磺

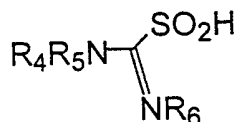
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

90. 3. -6

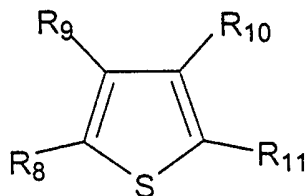
酸及化學式B之化合物之亞磺酸：



B

其中 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ =氫、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、 $R_7$ -(CO)-，而 $R_7$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，此處 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 可為相同或不同。

3. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有甲脒亞磺酸作為促進附著化合物。
4. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有芳香亞磺酸選自：苯亞磺酸、甲苯亞磺酸、氫苯亞磺酸、氫苯亞磺酸及羧苯亞磺酸。
5. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種促進附著雜環化合物選自噻吩、噻唑、異噻唑、噻二唑及噻三唑。
6. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自化學式C之噻吩：



C

其 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基、取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

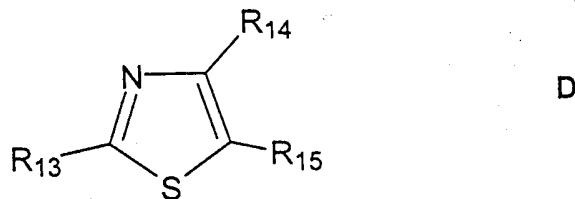
訂

## 六、申請專利範圍

90.3.-6

代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基、 $R_{12}-CONH-$ ，而 $R_{12}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，其中 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 可為相同或不同且可縮合至噻吩環上之同或雜環之一部份。

7. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻吩羧酸、其酯及其鹽胺之噻吩。
8. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其中至少一個噻唑係選自化學式D之化合物：



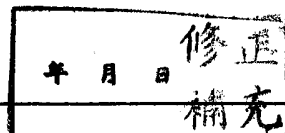
其中 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基、 $R_{16}-CONH-$ ，而 $R_{16}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，其中 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 可為相同或不同且可縮合至噻唑環上之同或雜環之一部份。

9. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻唑及取代胺基噻唑之噻唑。
10. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻二唑及取代胺基噻二唑之噻二唑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

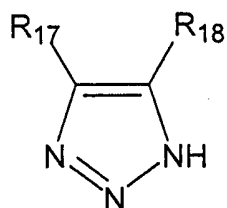
訂



## 六、申請專利範圍

90.3.-6

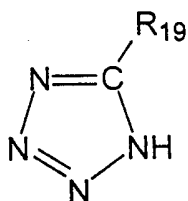
11. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種磺酸鹽，選自三甲基磺酸鹽、三苯基磺酸鹽、甲硫胺酸烷基磺酸鹽及甲硫胺酸苄基磺酸鹽。
12. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種含氮五員雜環化合物，選自三唑、四唑、咪唑、吡唑及嘌呤。
13. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種化學式E1之三唑：



E1

其中  $R_{17}$ 、 $R_{18}$  = 氫、烷基、取代烷基、胺基、苯基、取代苯基、羧烷基，其中  $R_{17}$  及  $R_{18}$  可為相同或不同且可縮合於三唑環上之同或雜環之一部份。

14. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種三唑選自苯駢三唑、甲基苯駢三唑、乙基苯駢三唑及二甲基苯駢三唑。
15. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種具化學式E2之四唑：



E2

## 六、申請專利範圍

90.3.-8

其中 $R_{19}$ =氫、烷基、取代烷基、鹵烷基、胺基、苯基、取代苯基、苄基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基或 $R_{20}-CONH$ ，而 $R_{20}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基。

16. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種選自5-胺基四唑及5-苯基四唑之四唑。
17. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其中選擇硫酸作為該溶液中組份b之酸。
18. 一種預處理銅表面之方法，其隨後讓銅表面與塑膠基板間形成緊密之鍵結，其中將銅表面與根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液接觸。
19. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其係用於預處理印刷電路板覆銅內層，以在印刷電路板內層及人造樹脂層間產生緊密鍵結。
20. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其係用於預處理印刷電路板覆銅內層，以在銅層與塑膠光阻劑間產生緊密鍵結。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

申請日期	91.20
案號	88100842
類別	C23F 1/8

修正  
90.3.-6  
補充  
A4  
C4

中文說明書修正頁(90年3月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 460622 新 型		
一、發明名稱	中 文	用於預處理銅表面之溶液與方法
	英 文	SOLUTION AND PROCESS TO PRETREAT COPPER SURFACES
二、發明人	姓 名	1.伍督 葛利塞 2.漢里齊 梅爾
	國 籍	均德國
	住、居所	1.德國柏林市卡諾街1A號 2.德國柏林市訛斯麥街8B號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商德國艾托特克公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林市伊拉斯摩街20號
	代 表 人 姓 名	約翰 P. 里德

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於預處理銅表面之溶液與方法)

本發明係關於預處理銅表面之溶液與方法，以便隨後與有機基板形成緊密之鍵結。該溶液特別是用於緊密層合多層印刷電路板及緊密黏著至印刷電路板銅表面之光阻劑。該溶液含有：

- a. 過氧化氫，
- b. 至少一種酸，及
- c. 至少一種含氮，在雜環中不含硫、硒或碲原子之五員雜環化合物，及
- d. 至少一種促進附著化合物，其選自亞磺酸、硒酸、碲酸，在雜環中含有至少一個硫、硒及碲原子之雜環化合物、以及通式A之磺酸、硒酸及碲酸鹽：

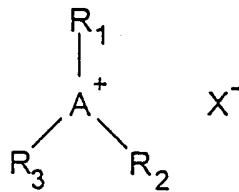
英文發明摘要(發明之名稱：SOLUTION AND PROCESS TO PRETREAT COPPER SURFACES)

The invention concerns solutions and procedures to pretreat copper surfaces so that a tight bond can be subsequently formed with organic substrates. The solution is especially used to tightly laminate multilayer printed circuit boards and tightly adhere resists to the copper surfaces of printed circuit boards. The solution contains:

- a. Hydrogen peroxide,
- b. At least one acid, and
- c. At least one nitrogen-containing, five-member heterocyclic compound that does not contain sulfur, selenium or tellurium atoms in the heterocycle, and
- d. At least one adhesion-promoting compound from the group consisting of sulfinic acids, selenic acids, telluric acids, heterocyclic compounds that contain at least one sulfur, selenium and/or tellurium atom in the heterocycle, as well as sulfonium, selenonium and telluronium salts of general formula A:

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

90. 3. - 8



A

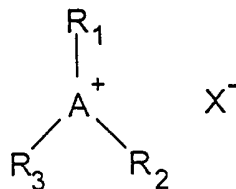
此處 A = S、Se 或 Te，

$R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  = 烷基、取代烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、環烷基、取代環烷基；此處  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  可為相同或不同，及

$X^-$  = 無機或有機酸或氫氧化物之陰離子。

條件為用於組份 b 之酸與用於組份 d 之亞磺酸-硒酸及碲酸不同。

英文發明摘要(發明之名稱: )



A

where A = S, Se or Te,

$R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  = alkyl, substituted alkyl, alkenyl, phenyl, substituted phenyl, benzyl, cycloalkyl, substituted cycloalkyl, where  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  can be the same or different, and

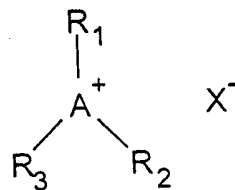
$X^-$  = anion of an inorganic or organic acid or hydroxide,

With the proviso that the acid used for component b is not identical to the sulfinic, selenic or telluric acids used for component d.

公告  
六、申請專利範圍

90.3.-6

1. 一種預處理銅表面之溶液，其使得隨後在銅表面及塑膠基板間形成緊密鍵結，此溶液含有：
- 過氧化氫，
  - 至少一種酸，及
  - 至少一種在雜環中不含硫、硒或碲原子之含氮五員雜環化合物，其特徵為溶液中額外含有：
  - 至少一種促進附著化合物，其選自亞磺酸、硒酸、碲酸，在雜環中至少含有一個硫、硒及/或碲原子之雜環化合物，以及磺酸、硒酸及碲酸鹽，此處磺酸、硒酸及碲酸鹽為通式A之化合物：



A

此處A=S、Se或Te，

$R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ =烷基、取代烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、環烷基、取代環烷基，此處 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 可為相同或不同，且

$X^-$ =無機或有機酸或氫氧化物之陰離子，

條件為用於組份b之酸與用於組份d之亞磺酸、硒酸或碲酸不同。

2. 根據申請專利範圍第1項之溶液，其含有選自芳香亞磺

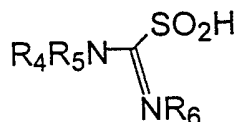
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

90. 3. -6

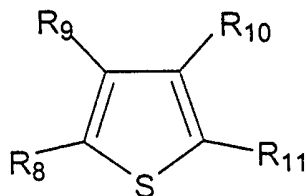
酸及化學式B之化合物之亞磺酸：



B

其中  $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、 $R_7$ -(CO)-，而  $R_7$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，此處  $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  可為相同或不同。

3. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有甲脒亞磺酸作為促進附著化合物。
4. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有芳香亞磺酸選自：苯亞磺酸、甲苯亞磺酸、氫苯亞磺酸、氫苯亞磺酸及羧苯亞磺酸。
5. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種促進附著雜環化合物選自噻吩、噻唑、異噻唑、噻二唑及噻三唑。
6. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自化學式C之噻吩：



C

其  $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基、取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

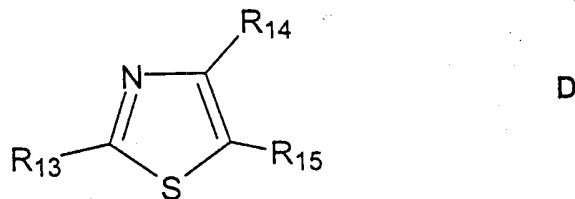
訂

## 六、申請專利範圍

90.3.-6

代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基、 $R_{12}-CONH-$ ，而 $R_{12}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，其中 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 可為相同或不同且可縮合至噻吩環上之同或雜環之一部份。

7. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻吩羧酸、其酯及其鹽胺之噻吩。
8. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其中至少一個噻唑係選自化學式D之化合物：



其中 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基、 $R_{16}-CONH-$ ，而 $R_{16}$ =氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基，其中 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 可為相同或不同且可縮合至噻唑環上之同或雜環之一部份。

9. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻唑及取代胺基噻唑之噻唑。
10. 根據申請專利範圍第5項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻二唑及取代胺基噻二唑之噻二唑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

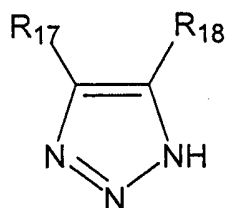
訂



## 六、申請專利範圍

90.3.-6

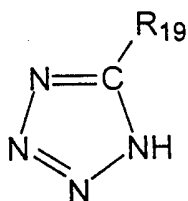
11. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種磺酸鹽，選自三甲基磺酸鹽、三苯基磺酸鹽、甲硫胺酸烷基磺酸鹽及甲硫胺酸苄基磺酸鹽。
12. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其含有至少一種含氮五員雜環化合物，選自三唑、四唑、咪唑、吡唑及嘌呤。
13. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種化學式E1之三唑：



E1

其中  $R_{17}$ 、 $R_{18}$  = 氫、烷基、取代烷基、胺基、苯基、取代苯基、羧烷基，其中  $R_{17}$  及  $R_{18}$  可為相同或不同且可縮合於三唑環上之同或雜環之一部份。

14. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種三唑選自苯駢三唑、甲基苯駢三唑、乙基苯駢三唑及二甲基苯駢三唑。
15. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種具化學式E2之四唑：



E2

## 六、申請專利範圍

90.3.-8

其中  $R_{19}$  = 氫、烷基、取代烷基、鹵烷基、胺基、苯基、取代苯基、苄基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺羰基或  $R_{20}-CONH$ ，而  $R_{20}$  = 氫、烷基、取代烷基、苯基或取代苯基。

16. 根據申請專利範圍第12項之溶液，其含有至少一種選自5-胺基四唑及5-苯基四唑之四唑。
17. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其中選擇硫酸作為該溶液中組份b之酸。
18. 一種預處理銅表面之方法，其隨後讓銅表面與塑膠基板間形成緊密之鍵結，其中將銅表面與根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液接觸。
19. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其係用於預處理印刷電路板覆銅內層，以在印刷電路板內層及人造樹脂層間產生緊密鍵結。
20. 根據申請專利範圍第1及2項中任一項之溶液，其係用於預處理印刷電路板覆銅內層，以在銅層與塑膠光阻劑間產生緊密鍵結。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂